

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-101373

(43)Date of publication of application : 21.04.1998

(51)Int.Cl.

C03C 17/04  
H01J 9/02

(21)Application number : 09-099173

(71)Applicant : CORNING INC

(22)Date of filing : 16.04.1997

(72)Inventor : CARRE ALAIN ROBERT EMILE  
EID BERNARD  
FRISKE MARK STEPHEN  
JOHNSON RONALD EDGAR  
QUINN CANDACE JO  
SMITH FRANCES M  
THEMONT JEAN-PIERRE

(30)Priority

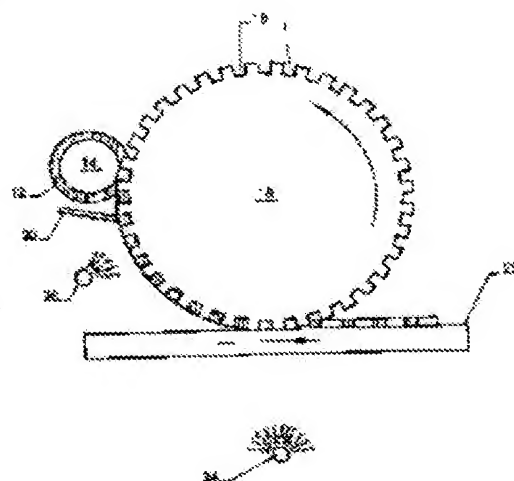
Priority number : 96 15511 Priority date : 16.04.1996 Priority country : US

## (54) PRODUCTION OF SELF-SUPPORTING GLASS STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease the number of production stages in the method for forming a barrier-rib structure and to obtain a precision barrier-rib structure,

SOLUTION: A material 12 contg. a glass, ceramic or glass ceramic frit delivered on an applicator roll 14 and capable of being shaped is brought into contact with a recessed pattern 16 formed on an intaglio roll 18, and the material 12 is formed into the shape of a desired self-supporting structure. The material 12 contains a UV-curing polymer as an org. carrier. A UV is then radiated from a UV source 26 to solidify the material 12 in an enough amt. to maintain the shape.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開平10-101373

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号

C 0 3 C 17/04

H 0 1 J 9/02

F I

C 0 3 C 17/04

H 0 1 J 9/02

Z

F

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-99173

(22) 出願日 平成9年(1997) 4月16日

(31) 優先権主張番号 0 1 5 5 1 1

(32) 優先日 1996年4月16日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390037903

コーニング インコーポレイテッド

CORNING INCORPORATE  
Dアメリカ合衆国 ニューヨーク州 コーニ  
ング (番地なし)(72) 発明者 アラン ロベール エミール カール  
フランス国 77820 ル シャテランブリ

アヴェニュー ド ブルターニュ 313

(74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外1名)

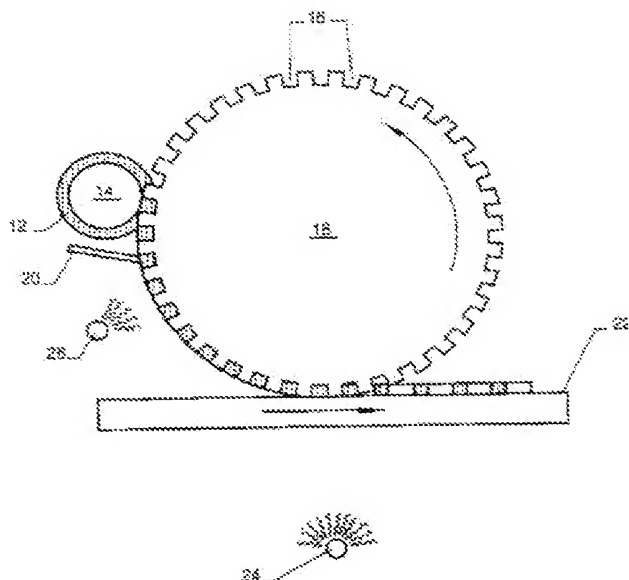
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自立したガラス構造物を製造する方法

(57) 【要約】

【課題】 バリヤリブ構造物を形成できる方法において、製造工程が少なくし、なおかつ、精密なバリヤリブ構造物を得る。

【解決手段】 アプリケータロール14上に配された、成形可能なガラス、セラミック、またはガラスセラミックのフリット含有材料12を凹版ロール18上に形成された凹部パターン16と接触させ、それによって、フリット含有材料12を所望の自立した構造物の形状に形成する。このフリット含有材料12は、有機キヤリヤとして紫外線硬化性高分子を含有している。次いで、紫外線源26から紫外線を放射させて、この形状を維持するのに十分にフリット含有材料12を固化させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 自立したガラス構造物を製造する方法であって、

成形可能なガラス、セラミック、またはガラスセラミックのフリット含有材料を凹部パターンと接触させ、それによって、該フリット含有材料を所望の自立した構造物の形状に形成し、

該形状を維持するのに十分に該フリット含有材料を固化させる各工程からなることを特徴とする方法。

【請求項2】 前記接触工程が、

前記凹部パターンに前記ガラス、セラミック、またはガラスセラミックのフリット含有材料を充填し、

該フリット含有材料を基体に移し、該フリット含有材料が、前記凹部パターンの形状を維持して、該基体上に自立した構造物を形成する各工程からなることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記接触工程が、前記フリット含有材料を前記凹部パターン内に維持している間に該フリット含有材料の少なくとも一部を十分に固化して、該フリット含有材料が該凹部パターンの形状を容易に維持させる工程からなることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記接触工程の前に前記フリット含有材料のコーティングを基体上に付着させ、該接触工程が、該基体上の該コーティングを前記凹部パターンに接触させる工程からなることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記フリット含有材料が熱可塑性有機キャリアを含み、前記接触の前に、前記コーティングを加熱して、該フリット含有材料を容易に成形することを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 フラットパネル表示装置に使用するリブ構造物の製造方法であって、前記フリット含有材料が結晶性充填剤を含み、該フリット含有材料の平均熱膨張係数が、0℃から300℃の温度範囲に亘り、約35—45×10<sup>-7</sup>/℃であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項7】 プラズマ放射表示装置に使用するリブ構造物の製造方法であって、前記フリット含有材料が結晶性充填剤を含み、該フリット含有材料の平均熱膨張係数が、0℃から300℃の温度範囲に亘り、約80—85×10<sup>-7</sup>/℃であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項8】 前記フリットが、約500℃未満の軟化点を有するガラスフリットであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項9】 前記フリットが、リン酸塩ガラス、鉛をベースとするガラスおよび亜鉛をベースとするガラスからなる群より選択されたガラスフリットからなることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項10】 前記転写工程における前記フリット含有材料が、有機キャリア材料内に分散された少なくとも55パーセントのガラス、セラミック、ガラスセラミッ

ク、または他の無機材料からなることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項11】 前記有機材料が、放射線硬化、乾燥、または熱により、固化可能であることを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項12】 前記有機材料が硬化性材料であり、前記転写工程が該有機材料を硬化させる工程からなることを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項13】 前記有機材料が放射線硬化性であり、前記転写工程が、前記基体を通して放射線を放射して、該転写工程と同時に前記フリット含有材料を硬化させる工程からなることを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項14】 前記フリットを溶融するのに十分な温度で前記形成されたガラス混合物および前記基体を焼成する工程を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項15】 前記焼成工程の前に、前記自立した構造物の間にある材料を施して、該焼成工程中に該自立した構造物にその形状を容易に維持させる工程を含むことを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項16】 前記焼成工程が、約100℃と約600℃の間の温度で前記フリット含有材料および前記基体を焼成する工程からなることを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項17】 前記自立した構造物を基体に移す工程を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項18】 前記ガラスフリット含有材料が前記凹部パターン内に維持されている間に、この材料の固化が行なわれることを特徴とする請求項17記載の方法。

【請求項19】 前記転写工程の前に、前記ガラス基体かまたは前記ガラスフリット混合物のいずれかに接着層を施す工程を含むことを特徴とする請求項18記載の方法。

【請求項20】 フラットパネル表示装置のガラスバリヤリブプレートを製造する方法であって、

成形用のガラス、セラミック、またはガラスセラミックのフリット含有材料を凹部パターンに接触させて、それによって、該フリット含有材料を所望の自立した構造物の形状に形成し、

該形状を維持するのに十分に該フリット含有材料を固化させる各工程からなることを特徴とする方法。

【請求項21】 前記凹部パターンに前記ガラス、セラミック、またはガラスセラミックのフリット含有材料を充填し、

該フリット含有材料を基体に移し、該フリット含有材料が前記凹部パターンの形状を維持して、該基体上に自立した構造物を形成する各工程からなることを特徴とする請求項20記載の方法。

【請求項22】 前記接触工程が、前記フリット含有材料を前記凹部パターン内に維持している間に前記フリット含有材料の少なくとも一部を十分に固化させて、該フ

フリット含有材料に凹部パターンの形状を容易に維持させる工程からなることを特徴とする請求項21記載の方法。

【請求項23】 前記接触工程の前に前記フリット含有材料のコーティングを基体上に付着させ、該接触工程が、該基体上のコーティングを前記凹部パターンに接触させる工程からなることを特徴とする請求項20記載の方法。

【請求項24】 前記フリット含有材料が熱可塑性有機モノマーからなり、前記接触工程の前に、該コーティングを加熱して、該フリット含有材料を容易に成形することを特徴とする請求項23記載の方法。

【請求項25】 前記接触工程における有機モノマー材料が、放射線硬化性成分および熱可塑性成分の混合物からなることを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項26】 前記自立した構造物の間に施された材料がセルロース材料からなることを特徴とする請求項15記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自立したガラス構造物を製造する方法であって、特に、プラズマフラットパネル表示装置用途に使用されるようなガラスリブバリヤ層を形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】大型のフラットパネル表示装置用途のカathode ray tube表示パネルが将来有望である。

【0003】ACプラズマ表示パネルは典型的に、それぞれ、前面パネルおよび背面パネルと称される、2つの平行なガラス基体を備えている。これらの基体はしばしば、互いに面する側が、誘電層により被覆されている。この誘電層はそれ自体がMgO層により被覆されていることもある。ネオンおよびキセノンまたはヘリウムを含むネオンのような放電ガス混合物が、2つのパネルにより規定される空間内に密封されている。赤、緑および青の蛍光体が、線またはドットのパターンで2つのパネルのうち一方の内側に位置している。表示される絵は、誘電層内に埋設されたアレイ内で選択される電極の間に適切な電圧を加えることにより、ガス内に局部的に誘発されるプラズマ放電により作成される。ガス放電により局部的に放出される紫外線が、降着した蛍光体の発光を誘発する。

【0004】そのような表示装置内の隣接するピクセル間の光のクロストークを避けるために、バリヤリブが、各々の放電セルを光学的に隔離するように基体の少なくとも一方（典型的に背面パネル）に、典型的に垂直に配置されているかまたは閉じたセルとして配置されている。バリヤリブ構造は典型的に、パネルの解像度に依存して、200  $\mu\text{m}$  から400  $\mu\text{m}$  までのピッチで周期的である。これらのリブは、幅が約30-80  $\mu\text{m}$  であり、厚さが

約100-120  $\mu\text{m}$  である。あるいは、各々の側に約200-400  $\mu\text{m}$  の正方形のセルを有する閉じたセルデザインが用いられている。これらの正方形のセルを形成する「リブ」は、幅が約30-70  $\mu\text{m}$  であり、高さが約30-200  $\mu\text{m}$  である。

【0005】これらのリブは典型的に、ガラスフリットをサンドブラストまたはスクリーン印刷することのいずれかにより形成されている。このようなスクリーン印刷方法にはいくつかの印刷工程および乾燥工程が含まれている。ここで、所望の厚さのリブが形成されるまで、ガラスフリットの薄層が互いに頂面に付着される。サンドブラストにはマスキング工程が必要であり、多量の粒状ガラス材料が生成されてしまう。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって、そのようなバリヤリブを形成する方法であって、製造工程が少なく、複雑でなく、それでも精密なバリヤリブ構造物を形成できる方法を開発することが望まれている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、例えば、プラズマ放射表示装置または電界放射表示装置のような、電子情報表示パネルの用途に用いられるガラスバリヤリブのような自立したガラス構造物を形成する方法に関するものである。本発明のある形態において、所望の自立したガラス構造物（例えば、プラズマ放射表示装置のガラスバリヤリブパターン）に対応した凹版のような凹部パターンを、成形用ガラスフリット含有材料と接触させて、適切な基体上に自立したガラス構造物を形成している。これは、様々な方法により実施してもよい。例えば、ある形態において、凹版にガラスフリット含有材料を充填して、このガラスフリット含有材料を基体に移す。別の形態においては、ガラスフリット含有材料のコーティングを最初に基体上に付着させ、その後、凹版によりエンボスする。凹版は、版が平らな版または円柱状の版であっても差支えないことを意味する。

【0008】ここで用いられているガラスフリット含有材料は、例えば、1種類以上の粒状ガラスが分散されている有機モノマー媒体のような、粒状形態にあるガラス含有材料を意味する。典型的に、これらのガラスは、20ミクロン未満、好ましくは、12ミクロン未満、最も好ましくは、約5ミクロンと約10ミクロンとの間の粒径が含まれている。好ましいガラスフリット材料は、ケイ酸塩ガラスおよび珪酸、鉛またはリン酸塩ガラスのような融解温度の低いガラスを含んでいる。これらのガラスは、加熱されたときに、流動し、凝固するように選択される。フリット含有材料の凝集性は、フリット含有材料が、一度ガラス上に付着されたら、凹部パターンの形状を維持するように十分でなくてはならない。その結果、ガラスフリット含有材料は好ましくは、凹部パターン内に維持されている間に凝固し、それゆえ、ガラスフリット含有

材料が凹部パターンの形状を維持する。好ましい形態において、ガラスフリット含有材料の少なくともある程度の固化または凝固が、基体に移す間に行なわれる。

【0009】凹版から固化したフリット構造物を取り出す最中、並びに続いて加熱して有機成分を熱分解する際に、フリット構造物はその形状を維持しなければならない。炭質残留物は好ましくは最小となり、フリットの固結を妨害しないようにする。このことは、熱可塑性（ホットメルト）材料を用いることにより達成でき、それによって、固化は冷却により行なわれる。好ましい熱可塑性材料としては、脂肪アルコールワックスのようなワックスをブレンドした可塑化された熱可塑性ポリブチルメタクリレート高分子が挙げられる。あるいは、結合剤は、可塑化された熱可塑性高分子のメタクリレートまたはアクリレートのモノマーとのブレンドであっても差支えない。後者の場合には、単に十分なメタクリレートまたはアクリレートのモノマーを用いて、転写の際と、続いての焼成の際に形状を維持させる。メタクリレートモノマーは、結合剤を除去する際の炭質残留物を最小にするのに好ましい。熱可塑性高分子は一般的にポリブチルメタクリレートであり、可塑剤は、ジアルキルフタレート、アルキルアルコール等のような通常用いられている可塑剤から選択しても差支えない。結合剤を除去する最中に、可塑剤は、堅固したメタクリレート網状構造が熱分解する前に揮発するように選択される。

【0010】ある形態において、ガラスフリット含有材料のコーティングを最初に基体に着させ、その後、この成形用フリット層を凹版プレートと接触させることにより、エンボスする。例えば、この形態に使用するのに適したあるフリットは、熱可塑性有機材料により分散したガラスフリットである。フリット含有材料に十分な流動性を与えることが必要であるか望ましい場合には、このフリット含有コーティングを加熱する。続いて、凹部パターンと接触させることにより、熱可塑性材料を成形する。

【0011】別の形態において、有機キャリア材料内に分散されているガラスフリットを凹部パターン内に付着させる。次いで、キャリアおよびフリット材料が凹部パターン内に保持されている間に、乾燥、冷却、反応（熱、光化学（放射線硬化）または他の堅固手段によるような堅固）、または他の手段のような方法により、用いられる有機キャリア材料に依存して、フリット含有材料を固化させる。これらの材料を凹部パターン内に保持している間に固化することにより、材料をできるだけ凹部パターンの形状に維持することができる。

【0012】ある形態において、フリット含有材料を、凹版内に保持している間に最初に固化させ、次いで、基体またはフリット含有材料のいずれかに塗布される接着剤を用いて適切な基体に移すことができる。そのような場合には、好ましくは、接着層を基体表面に塗布し、

次いで、固化されたフリット含有材料を接着剤と接触させて、フリット含有材料をそこに移す。転写接着剤を施すに際して、多くの方法を用いることができる。例えば、転写接着剤は、(1) 転写フィルムとして予め施されているか、または冷却、乾燥または反応により後に展開される感圧性接着剤を含む液体として施される感圧性接着剤；(2) 凹版と接触された際に冷却により凝固する溶融液体層；または(3) 凹版と接触している間に反応（硬化）する液体であって差支えない。後者の場合には、放射線硬化が好ましい。転写接着剤による基体への接着および接着は、凹版へのフリット充填有機材料のものよりも大きいので、全ての場合において転写が行なわれる。接着層の好ましい材料は、放射線硬化性エポキシ化トリメチルプロパントリアクリレートのような、放射線硬化性アクリレートまたはメタクリレートモノマーを含有する。好ましくは、接着層は、バリヤリブのパターンを形成する硬化したフリット含有材料を受容している間に硬化されるほど十分な放射線硬化性モノマーを含有する。必要に応じて、転写接着剤にフリットを充填して、基体への最後のフリット接着を容易にしても差支えない。

【0013】別の形態において、放射線硬化性材料または他の硬化性材料を用いて、ガラスフリット含有材料を適切な基体に移すのと同時に硬化させてもよい。このことは、例えば、キャリアとして放射線硬化性材料を用いて、キャリア材料が凹部パターン内に保持されている間で、この材料を基体に着させている最中に、ガラス基体を通して材料に放射線を放射して材料を硬化することにより実施することができる。好ましい放射線硬化性材料は、紫外線硬化性アクリレートまたはメタクリレートモノマーであり、メタクリレートが好ましい。焼成の際の炭質残留物を最小にするために、多量の非反応性熱可塑性アクリル樹脂、ワックス、可塑剤等を含み、堅固性モノマーを転写と焼成の際に形状を維持するのにちょうど十分なレベルに維持することが望ましい。

【0014】フリット含有材料を基体上にうまく付着させた後に、生成した複合材料を、有機材料を揮発させるかまたは焼き払い、ガラスフリット材料を焼結するのに十分な温度まで加熱することにより、有機材料を好ましくは焼き払う。リブ構造物の場合には、このような焼結工程の後に、ガラスまたはセラミックリブ構造物がその上に直立した平らな基体からなるモノリス構造物が得られる。

【0015】本発明の方法を用いることにより、ガラス表面装置の用途で背面プレートとして使用するのに適したモノリスリブ構造物をうまく形成することができる。ガラスリブを形成する従来技術の方法と比較すると、本発明は、より単純であり、精密な自立したガラスリブ構造物を容易に形成すると考えられる。本発明により、例えば、幅が数十ミクロンであり、高さが数百ミク

ロンである極めて精密な自立したガラス構造物を形成することができ、それによって、1に対して5以上のアスペクト比を有する垂直構造物、並びに数ミリメートルの高さの構造物を形成することができる。例えば、幅が40ミクロンであり、高さが200ミクロンであるリブ、並びに幅が300ミクロンであり、高さが1mmであるリブを形成することができ、さらに、高さが2、3mmであり、幅が数百ミクロンであるリブも形成できると考えられる。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】以下、図面に示す実施の形態を参照して、本発明を詳細に説明する。

【0017】図1は、プラズマ表示パネルに使用するバリヤリブ層を付着させる様子を示すものである。図1において、フリット含有材料12がアプリケーションロール14から凹版ロール18の凹部表面16上に付着されている。あるいは、フリット含有材料12を単に溝16中にナイフ塗布しても差支えない。凹部パターン16は、プラズマ表示パネルのバリヤリブ構造物の所望のパターンに対応している。凹部パターン18中に付着させた後に、過剰のガラスフリット含有材料12が、ドクターブレード20により凹部から除去される。

【0018】好ましいフリット含有材料は、ケイ酸塩ガラスおよび重鉛、鉛、またはリン酸塩ガラスのような融解温度の低いガラスを含有する。フリット含有材料はまた、その中に多量の結晶性充填剤、例えば、鉱物、セラミック、またはガラスセラミック材料からなる群より選択される結晶性材料を含めてもよい。好ましくは、そのような結晶性材料は、熱膨張係数を有し、0℃から300℃までの温度範囲に亘り、フリット含有材料の平均または生じた熱膨張係数が、電界放射表示装置またはプラズマアドレス液晶表示装置の用途に関しては約 $32-50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の間であり、プラズマ表示装置の用途に関しては約 $77-90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の間にあるような量で使用されるべきである。より好ましくは、フリット含有材料の熱膨張係数は、この温度範囲に亘り、電界放射表示装置またはプラズマアドレス液晶表示装置の用途に関しては約 $35-45 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の間であり、プラズマ表示装置の用途に関しては約 $80-85 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の間にある。

【0019】本発明において、そのような結晶性材料またはガラス無機材料は、以下に記載するように、好ましくは少なくとも40重量パーセント、より好ましくは55重量パーセントより大きく、最も好ましくは70重量パーセントより大きいレベルでフリット含有混合物に用いられ、それ以外の量は有機キャリアである。

【0020】図1に示した実施の形態においては、フリット含有材料12が、好ましくはガラスシートである、適切な基体22上に付着されている。フリット材料は好ましくは、凹部パターン16内に保持されている間に十分な導電性を発達させて、凹部パターン16の形状を維持させる

べきである。好ましくは、この結果を促進させるために、ガラスフリット含有材料を、基体22に付着させる前またはその最中に固化させる。例えば、最も好ましい実施の形態において、ガラスフリット含有材料のキャリアは紫外線により硬化可能であり、この材料12を、フリット含有材料を基体22に付着させるのと同時に紫外線24により硬化させる。基体22は、紫外線24により放射される紫外線に透過して見え、それによって、放射線が基体22を透過して、ガラスフリット含有材料12の有機キャリアを硬化させる。もちろん、そのような放射線硬化は、他の手段、例えば、ロール18と基体22との間のロール間隙で適切な乾燥線源（図示せず）から放射線を放射することにより実施しても差支えない。

【0021】あるいは、熱可塑性キャリアを用いて、このキャリアを凹部パターン16内で硬化させることにより、ガラスフリット含有材料12の固化を行なっても差支えない。その結果、ガラスフリット含有材料12の硬化または固化が完了したときに、ガラスフリット含有材料12は、基体への転写の最中およびその後凹部パターン16の形状を維持する。

【0022】別の実施の形態において、ガラスフリット含有材料12を、基体22に付着させる前に、例えば、紫外線26により固化または硬化させる。このような場合、フリット含有材料12を基体22に転写する前に、基体またはガラスフリット含有材料のいずれかに接着層を施すことが望ましいこともある。接着剤は、圧力を加えた際に基体に接着する粘着性のある感圧性接着剤であっても、接触の際に剥離するように配合されていても差支えない。接着の場合には、放射線硬化性接着剤を使用することが好ましい。全ての場合において、接着層にもフリットを含有させて、結合剤を除去した際に粘着性を容易に維持し、最後に構造物とガラス基体との間で容易に焼成後接着を行なうことがしばしば望ましい。このフリットがより低温で溶融するフリットであり、焼成後接着を向上とさせることが望ましい場合もある。使用する接着剤の例としては、ポリイミド、エポキシド、アクリル、ビニルエステル、ポリウレタン、ポリエステル、アクリレートまたはメタクリレートアクリル、エステル、およびウレタン、並びにそれらの混合物からなる群より選択される材料が挙げられる。結合剤を除去する際の利点により、可塑化されたポリアルキルメタクリレート高分子が一般的に好ましい。反応性接着剤が望ましい場合には、これらの高分子を一般的に多官能メタクリレートモノマー、光重合開始剤（photoinitiator）等とブレンドする。

【0023】凹版印字表面は好ましくは、固化したガラスフリット含有材料12をガラス基体24上に転写するのに使用される接着剤よりもより離型しやすいべきである。凹版印字プレートおよび凸版印字プレート内に配置される材料は典型的に、負のオニスカスを有し、凹部パター



ン内の材料の表面が、印写プレート表面より下に湾曲する。その結果、接着層は、硬化または固化されたガラスフリット含有材料12と接触して接着し、凹版印写パターン16の凹部からこの材料を除去するほど十分に柔らかくて粘着性がなければならない。

【0024】ガラスフリット含有材料が乾燥により固化される場合のように、負のメニスカスが生じる場合には、接着剤を使用することのみが必要となる。このような材料の収縮は、硬化されたかまたは冷却された材料の収縮よりも通常大きい。しかしながら、凹版溝がナイフ塗布以外の方法により充填され、かつこの材料が乾燥により凝固しない場合には、負のメニスカスを回避し、したがって、転写接着剤を必要とせずに転写を行なうことが可能である。例えば、活版印刷、スクリーン、ロールコーティング、オフセット印刷等によりインクを溝中に付着させることができ、これによって、凹版溝内のメニスカスが正となるか、あるいは、薄い連続したフィルム層が凹部パターンプレートの表面を覆う。

【0025】ガラスフリット含有材料がガラス基板22に転写された後、材料の構造的完全性を維持しながら、基  
20 体およびフリット含有材料12を、存在する有機材料を焼き払い、かつガラスフリット含有材料12を溶融焼結するのに十分な温度で焼成する。ここに記載した方法を使用することにより、電子表示装置のバリヤリブの用途のバリヤリブに使用するのに適した、高品質の密な完全に溶融した均質な自立したガラス構造物を形成できる。

【0026】図2は、基板22上にガラスフリット含有材料12を付着させることにより形成された構造物を示している。図2に示したリブ構造物は、正方形の凹部28を形成する十字交差したリブからなる。あるいは、図3に示したように、十字交差した列の凹部ではなく、凹部パ  
30 ターン16に凹部の平行な列を用いることにより、長方形の列のガラスバリヤリブを形成しても差支えない。このように、ここで用いているバリヤリブは、十字交差したリブ、平行なリブ、または電子表示装置の素子に用いられるバリヤ構造物の他の種類または形状を意味する。

【0027】本発明による別の方法が図4に示されている。この方法において、フリット含有材料12のコーティングまたは層がアプリケーションロール14から直接基板22上に付着されている。図4に示した実施の形態において、  
40 凹部パターン16は、プラズマまたは電界放射またはフラッシュアドレス液晶表示パネルのバリヤリブ構造物の所望のパターンに対応する。凹部ロール18の凹部表面16がフリット含有材料12と接触し、エンボスして、凹部パターン16に対応する自立した構造物を形成する。必要であるかまたは所望である場合には、フリット含有材料12をロール18と接触させる前に加熱して、フリット含有材料に十分な流動性を与えてもよい。このことは、例えば、放射加熱により、または凹部ロールと接触させる前に壁に吹きつけられる熱い空気により行なってもよい。

【0028】この方法は、熱可塑性フリット含有材料を用いてバリヤリブのような自立した構造物を形成するのに特に有用である。例えば、アプリケーションロール14を用いて、約60-120 ミクロン厚の熱可塑性バリヤリブ材料内に分散したガラスフリットを付着させても差支えない。約200 ミクロンのピッチを有する180 ミクロンの高さの  
リブを製造する好ましい実施の形態において、熱可塑性有機バリヤリブ内に分散したガラスフリットを、凹版プレートに接触させる前に、約60ミクロンの深さで付着させる。次いで、このフリットを凹部ロール18と接触させる前に加熱して、凹部ロール18に接触させた後に凹部パターン16の形状を維持するように、ガラスフリットに十分な流動性を与える。

【0029】フリット含有材料12の有機バリヤリブは、例えば、ワックス、溶剤中の結合剤、ワックス中の結合剤、可塑剤中の結合剤からなってもよく、さらに、放射線硬化性オリゴマーまたはモノマーを含有していてもよい。一般的に、20ミクロンを越える厚い構造物が望ましく、かつ有機結合剤を熱分解により除去すべき場合には、溶剤、ワックスまたは可塑剤中の熱可塑性結合剤が、過剰に炭素を形成せずにより容易に熱分解するので、好ましくは、それらの有機物を使用する。

【0030】しかしながら、別の実施の形態においては、放射線硬化性結合剤材料を用いる。これらの放射線硬化性結合剤材料の最も好ましいものは、「ハイブリッド」材料、すなわち、紫外線硬化性配合系と熱可塑性配合系とのハイブリッドである。このハイブリッド結合剤系には、標準的な可塑化された熱可塑性結合剤系に類似した付着することのできる（例えば、パターンに印刷される）特性がある。ハイブリッド結合剤は、多量の紫外線硬化性モノマーを含んでいるので、「制御されて迅速に硬化する」特性を有している。この「迅速な硬化」は、この材料を適切に選択された紫外線源に暴露することにより実施できる。紫外線に暴露するまでは、紫外線硬化性モノマーは可塑剤として機能し、ある期間に亘り流動性または他の特性が著しくは変化しない。

【0031】そのようなハイブリッド中の熱可塑性樹脂および紫外線硬化性モノマーを適切に選択し、これらの成分を適切な比率に配合して、小さな架橋密度から中程度の架橋密度を達成することにより、結合剤系は、熱可塑性結合剤系と等しい「焼払い」特性を有することができる。これらのハイブリッド系を研究することにより、ポリ（ブチルメタクリレート）のようなアクリル樹脂およびメタクリレート官能性である二官能性紫外線硬化性モノマーを有する系を用いることにより、すぐれた「焼払い」性能を達成することができる。しかしながら、「焼払い」特性または他の特性に関して異なる必要条件を伴う他の用途に関しては、多くの他の種類の熱可塑性樹脂を用いても差支えない。これらの樹脂の例としては、他のアクリル樹脂、ポリビニルブチラール、セル  
50



ロース樹脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびポリアルケンカーボネートが挙げられる。ある用途に関しては、アクリレート官能性および／または単官能または多官能である紫外線硬化性モノで\*

### 材料

- 100 ポリブチルメタクリレート  
60 トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキソエート  
60 テトラエチレングリコールジメタクリレート

### 3 イルゴキュア369

#### 1 イソプロピルチオキサントン

デハバイザー社により製造された製品である、イルゴキュア(Irgocure)369は、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(-4-メルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンである。

【0032】凹版像プレート18は、例えば、ハワー(Haiar)、テドラー(Tedlar)、テフゼル(Tefzel)、ポリエチレン等のような中程度の離型材料から形成してもよい。あるいは、このプレートは、シリコンまたはフルオロカーボンのような、高い離型性の多数の材料のうちの1つからなっているか、プリット含有材料とパケーンが付けられたプレートとの間の接着力が、基体および／または接着剤とプリット含有材料との間の接着力よりも弱いことが必要とされる。凹版像は、これらの材料のうちの1つからプレートを製造するかまたはその上をこれらの材料で被覆するような、多くの技術を用いて形成することができる。ある実施例は、高分子の流動点よりも高い温度まで上述した材料のうちの1つを加熱して、熱いマスク型パターンに対してこの材料に圧力を加えることによりエンボスするものである。あるいは、凹版表面はエッチングされた金属、離型コートが施されたガラスシートまたはホイルであっても差支えない。エンボスされた高分子層には好ましくは、弾性材料が裏打ちされ、圧縮性が付与されている。

#### 【0033】

【実施例】本発明を以下の実施例を参照して説明するが、これらの実施例は説明を意図したものであって、制限を意図したものではない。

【0034】以下の実施例の目的は、プラズマ表示装置に使用するのに適した50ミクロン×200ミクロンのガラスリブを得るためのものであった。型を作成するために、約200ミクロンの距離だけ離れた、50ミクロン×200ミクロン×5cmのリブをその上に有する平らな凹版マスター型を作成した。ガラスからなるマスター型を機械加工技術により作成した。次いで、ガラス製のマスター型上にシリコン材料(RTV141)を注ぎ、次いでシリコン材料を硬化させることにより、平らなシリコン型を作成した。これによって、50ミクロン×200ミクロンの凹部を内部に有する柔軟なシリコン型が得られた。実施例に用いられる型をシリコンから作成し

\*を用いることにより、適切な結合剤配合物を作成することも考えられる。ある好ましい紫外線硬化性ヤリヤ材料は以下の組成(重量部)を有している：

### 機能

- 高分子結合剤  
可塑剤  
放射線硬化性  
モノマー  
光重合開始剤  
増感剤

で、ガラスフリット含有材料をそこから除去するのを容易にした。

#### 【0035】実施例1

この実施例は、熱可塑性材料を用いてバリヤリブを形成することを説明するものである。熱可塑性ガラスフリット含有材料として、デグッサエナメル(DegussaEnamel)PR112/609663を使用した。このフリット含有材料は、75パーセントのガラスフリット材料を含み、残りは、セルデックフランス株式会社により製造されたセルデック(Cerdec)MX4462である。

【0036】熱可塑性エナメルをシリコン型上にナイフ塗布して、次いで、ガラス基体上に移した。エナメルをシリコン型中に維持しながら、エナメルおよび型を約70℃〜約120℃の温度に最初に加熱することにより、凹部パターン16からガラス基体にフリット含有材料をうまく移した。次いで、基体を室温に保持しながら、加熱した型を基体と接触させて、型を冷却した。このようにして、数秒以内でフリット含有材料をガラスに移して、約250ミクロンのガラスフリット含有リブを形成した。各々のリブは、幅が約50ミクロンであり、高さが約200ミクロンであり、長さが約5cmであった。これらのリブは、約250ミクロンの距離だけ離れていた。

【0037】次いで、この構造物を焼成して、有機成分を焼払った。焼成の前に、アルミナ粉末の厚い層(0.5μmの粒径)を焼成前のリブの頂上と間に付着させて、分離を補助して、焼成工程中にリブの寸法を維持した。構造物は、以下の熱サイクルにしたがって焼成して、有機成分を焼払った：2時間で20℃から430℃まで上昇させ、2時間で430℃から620℃まで上昇させ、620℃に30分間保持して、40分間で620℃から400℃まで下降させ、室温までゆっくりと温度を低下させた。熱サイクル後、構造物を水中で洗浄することにより、アルミナ粉末を除去した。得られたモノリシック無機構造物は、50ミクロン×200ミクロン×5cmの黒いガラスリブがその上に形成された平らなガラスシートからなるものであった。これらのリブの寸法品質は、プラズマ表示装置内の背面プレートとして使用するのに十分であった。

【0038】例えば、脂肪アルコールのような揮発性ワ

ックスを高融点融ワックス(highmelting wax)とブレンドすることにより、または熱可塑性ゲルを形成する熱可塑性高分子を用いることにより、再び流動する前の結合剤除去工程中に十分な材料を揮発させられるような結合剤を配合することにより、アルミナ粉末を使用する必要がなくなる。もはや再び流動する前に少量の結合剤を除去することのみが必要であるように、フリットの充填量がC P V C (臨界粉末容積濃度:Critical Powdered Volume Concentration) にできるだけ近いことも望ましい。

#### 【0039】実施例2

使用したエナメルがアデッサエナメルMX4462/531063/1であったことを除いて、実施例1と同様の方法を行なった。このフリット含有材料は、85パーセントの無機材料を含んでいる。実施例1に概説した方法にしたがって、得られたモノリシックガラス構造物は、50ミクロン×200ミクロン×5cmの透明なガラスリブがその上に形成された平らなガラスシートからなるものであった。これらのリブの寸法および光学品質は、従来のプラズマ表示装置の背面プレートとして使用するのに十分であつた。

#### 【0040】実施例3

この実施例は、紫外線硬化性メタクリレート樹脂を使用してバリヤリブを形成することを説明するものである。架橋させるためにメタクリレート官能モノマーを有する熱可塑性樹脂を用いた。この樹脂は、25℃で54,400mPa・sの粘度を有し、フュージョンシステムスDランプを使用して2J/cm<sup>2</sup>に暴露することにより適切な硬化を行なえる光重合開始剤を含有している。フリット含有材料は、1重量部の樹脂に対して、2重量部のリン酸塩ガラスフリットの混合物であつた。

【0041】フリットが充填された樹脂をシリコーン型中にナイフ塗布して、次いで、ガラス基体上に移した。暴露の間に90度ずつ回転させながら、フュージョンシステムスHランプに4回連続して暴露(ガラスを通して)することにより、ペーストを凹部パターン16からガラス基体に向く移した。次いで、型を剥がして、幅が50ミクロンであり、高さが200ミクロンのリブ構造物を得た。リブの間の距離は約250ミクロンであつた。

【0042】次いで、以下の熱サイクルを用いて、この構造物を焼成し、有機成分を焼払った:300℃/時間の速度で20℃から500℃まで上昇させ、1時間に亘り500℃に保持し、300℃/時間の速度で500℃から20℃まで低下させた。

【0043】得られた構造物は、50ミクロン×200ミクロンのリブをその上に有する平らなガラスシートであつた。これらのリブの寸法品質は、プラズマ表示装置のバリヤリブ背面プレート構造物として使用するのに十分であつた。

#### 【0044】実施例4

この実施例は、図4に示した方法を用いることにより、熱可塑性材料を用いてバリヤリブを形成することを説明するものである。使用した熱可塑性ガラスフリット含有材料は、セルデックフランス株式会社により製造されたセルデックMX4462ワックスの混合物であつた。セルデックMX4462ワックスは、約53℃で固体から液体へと比較的急激に相転移するので望ましい。使用したガラスフリットは、セルデックフランス株式会社から入手できる、PbOおよびSiO<sub>2</sub>が多く含まれるガラスフリットである、セルデックVR725フリットであつた。このガラスフリットは、主に約1-10ミクロンの間のフリット粒径を有し、平均粒径は直径で約5ミクロンである。このガラスフリットの混合物(80重量パーセントがガラスフリット)をワックス中に分散させて、得られたガラスフリット含有材料を約70℃でガラス基体上に被覆して(この材料を被覆する前に放射熱により加熱した)、ガラス基体上に約120ミクロン厚のコーティングを形成した。次いで、他の実施例において上述したようなシリコーン型と類似のパターンが形成された凹版を有する円筒ドラムにガラスフリット含有コーティングを接触させることにより、このコーティングを所望のガラスリブ構造物中に造型した。この凹版パターンは、図3に示したものに外観が類似した所望のガラスリブ構造物に対応していた。ドラムと接触させる直前に、熱い空気(約70-90℃)を吹き付けることにより、フリット含有コーティングを加熱して、ガラスフリット含有材料を流動性コーティングに転移させた。次いで、ガラス基体をドラムと接触させ、接触させながら、ドラムに関して約3-5メートル/分の速度で移動させた。その結果、約250ミクロンのガラスフリット含有リブを有する、図3に示したものに類似したリブ構造物が得られた。各々のリブは、幅が約50ミクロンであり、高さが約200ミクロンであり、長さが約5cmであつた。これらのリブは、約220ミクロンの距離だけ離れていた。

【0045】ついで、このリブ構造物を焼成して、有機成分を除去した。焼成の前に、オウシダのハーキュレス株式会社から得られるセルボース化合物である、ナトロソル(Natrosol)250 H H B Rを含有する溶液をリブ構造物に吹き付けた。この活性成分は、ヒドロキシエチルセルボースである。この溶液は、水とエタノールの50:50の溶液に0.5重量パーセントのナトロソル250 H H B Rを加えた混合物であつた。リブの間の空間を完全に満たすまでこのセルボース溶液をリブに吹き付けて、室温で乾燥させた。このようにリブを被覆することにより、焼成中にフリットが流動するのを防ぐことができ、それによって、焼成中にリブの形状を実質的に維持することができる。焼成処理中に、明らかにリブが均質なガラスリブ構造物に完全に固結されるまでではないが、この溶液は完全に揮発することが分かった。吹付けのエアレーションを均一にして、被覆範囲を促進することが望

ましい場合には、界面活性剤を加えてもよい。

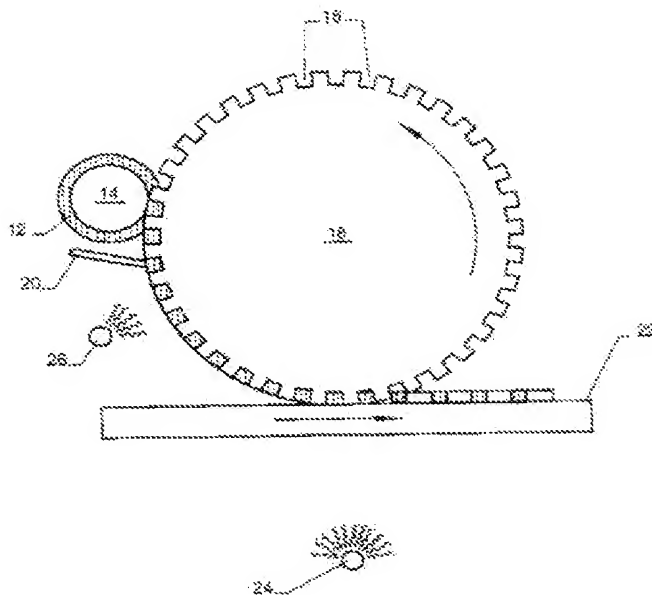
【0046】使用した焼成スケジュールは以下のとおりである：約250℃に予熱されたオープン中にリブを直接配置した。

【0047】1時間で250℃から350℃まで上昇させ、350℃に15分間保持し、1時間で350℃から550℃まで上昇させ、550℃に10分間保持し、2時間で室温まで低下させた。

【0048】リブ構造物は焼成前と実質的に同一の寸法および形状を維持した。各々のリブは、幅が約50ミクロンであり、高さが約170ミクロンであり、長さが約6mmであった。これらのリブは、約220ミクロンの距離だけ離れていた。このように形成されたリブの収縮および/またはスランピングの程度が非常に小さいことは、異常なことではない。したがって、例えば、上述したリブは、高さがやや収縮するかもしれませんが、底部が頂部よりも広くなるかもしれない。しかしながら、そのような寸法の変化は比較的大きくなく、上述したように形成されたリブは、電子表示装置の用途に使用するのに完全に適している。さらに、このことは、焼成後に、所望の寸法に収縮するように、最初にリブをやや大きめに形成することにより、改良できる。

【0049】説明を目的として本発明を詳細に記載して

【図1】



きたが、そのような詳細は、その目的のためのみであり、請求の範囲に定義した本発明の範囲および精神から逸脱せずに、当業者は変更を行なえる。例えば、図1は印刷ロールを示しているが、平らな印刷プレートをを用いても支えない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ガラス基体上にバリヤリブ構造物を付着させる装置の概略図

【図2】 図1に示した工程を用いて形成された閉じたセルのバリヤ構造物の斜視図

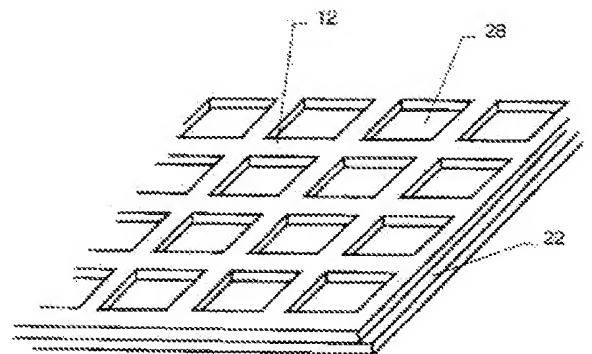
【図3】 図1に示した工程を用いて形成した別のバリヤリブ構造物の斜視図

【図4】 ガラス基体上にバリヤリブ構造物を付着させる別の装置の概略図

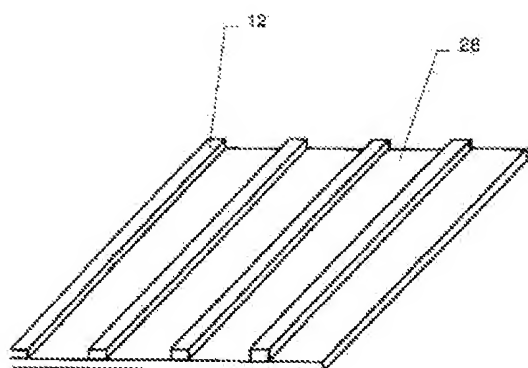
【符号の説明】

- 12 ガラスフリット含有材料
- 14 アプリケーターロール
- 16 凹部パターン
- 18 凹版ロール
- 20 ブレード
- 22 ガラス基体
- 24、26 紫外線源

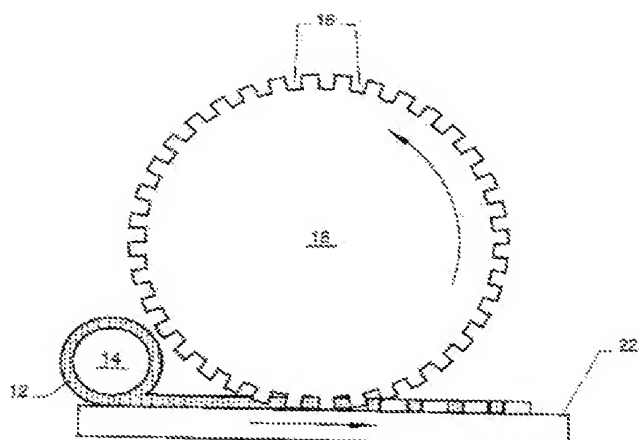
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 ヘルナール エー  
フランス国 77130 ラグランジュ ラロ  
シュ ルート ド ラ バス ロシュ 53  
ルブリカール

(72)発明者 マーク ステファン フリスケ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14821  
キャンパベル カウンティー ルート  
125 5252

(72)発明者 ロナルド エトガー ジョンソン  
アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア州  
16946 ティオガ ビーオー ホリクス  
436

(72)発明者 キャンデイス ジョー クイシ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830  
コーニング ホーンビー ロード 419

(72)発明者 フランセス スミス  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14901  
エルミラ ウェスト ヴィアス ストリ  
ート 202

(72)発明者 ジャシービエール テモン  
フランス国 77690 モンテゾニー シェ  
ール ロワ リュ デズゾー (番地な  
し)